

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-010623

(43)Date of publication of application : 20.01.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/70
// H01B 3/40

(21)Application number : 55-084570

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.06.1980

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
ITO TAKEO
SUZUKI SHIYUICHI
WADA MORIYASU

(54) CATALYST FOR POLYMERIZING EPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled catalyst having improved stability, compatibility with a resin composition, and high activity at low temperature, capable of providing a polymer having improved electric properties by low-temperature curing in high yield, comprising an Al complex having a β -diketone ligand and a hydrolyzable group-containing organosilicon compound.

CONSTITUTION: A catalyst for polymerizing an epoxy compound is prepared by feeding (A) an aluminum complex [e.g., tris (dipivaloyl-methanoto)aluminum, etc.] comprising a β -diketone as a ligand wherein a carbon in α -position of carbonyl group has an alkyl group and (B) an organosilicon compound (e.g., triphenylmethoxysilane, etc.) having a hydrolyzable group directly linked to a silicon atom to a polymerizing pipe replaced by N₂ gas. An epoxy compound (e.g., bisphenol A type epoxy resin, etc.) is added to the catalyst and blended fully. The pipe is sealed hermetically and polymerization reaction is carried out, to give a polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫特許公報(B2)

昭57-57492

⑤Int.Cl.³
C 08 G 59/70

識別記号 庁内整理番号
6958-4J

②④公告 昭和57年(1982)12月4日

発明の数 1

(全11頁)

1

2

⑤エポキシ化合物重合用触媒

①特 願 昭55-84570

②出 願 昭55(1980)6月24日

③公 開 昭57-10623

④昭57(1982)1月20日

⑦発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑦発 明 者 伊藤武男

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑦発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑦発 明 者 和田守叶

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑦出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑦代 理 人 弁理士 津国肇

⑤特許請求の範囲

1 (1) カルボニル基のα位炭素がアルキル基を有するβ-ジケトンに配位子とするアルミニウム錯体、及び

(2) ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物から成ることを特徴とするエポキシ化合物重合用触媒。

発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ化合物重合用触媒に係り、特に常温における貯蔵安定性に優れている一方で、比較的低温における硬化が可能なエポキシ樹脂組成物を実現する触媒に関する。

従来、エポキシ化合物の重合・硬化に使用される触媒としては、(1)有機金属化合物(例えば、ト

リエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等)、(2)ルイス酸(例えば、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 等)、(3)ホウ素錯体又はオニウムイオン錯塩(例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{PF}_6 \cdot \text{SPh}_3$ 等)、(4)金属アルコラート(例えば、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OR})_3$ 等、Rはアルキル基を意味する)などが知られている。

しかし、これらの触媒には、それぞれ次のような欠点があつた。(1)の有機金属化合物は、高活性で高分子量の重合体が得られる反面、空気中で不安定で取扱いに十分な注意を要し、樹脂組成物の触媒としては、使用し難い。(2)のルイス酸及び(3)の錯体・錯塩は、重合体の収率が高いが、高分子量のものが得られない。更に、これらを含む樹脂組成物は常温においても不安定で長期貯蔵が困難である。また、(4)の金属アルコラートにおいても樹脂組成物の安定性が劣る欠点がある。更に、上記(2)~(4)の触媒に共通する欠点として、エポキシ樹脂組成物の硬化触媒として使用した場合に、他の材料、即ちエポキシ樹脂、硬化剤、充填材などとの相溶性が悪く、特に無溶媒ワニスに調製する場合に障害となつた。また、これらの触媒を用いた場合、樹脂硬化物の電気特性(特に高温における誘電正接など)を良好なものとするためには150~180℃程度の高温キュアが必要であつた。

本発明は、これらの欠点を解消するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、(1)所要の分子量の重合体を高収率で得られる、(2)空気中で安定性が高く、しかも従来の触媒に比し比較的低温で高い触媒能を示す。(3)樹脂組成物を調製した場合に他の材料との相溶性がよく、得られた樹脂組成物が貯蔵安定性を有する、(4)比較的低温における硬化でも、優れた電気特性の樹脂硬化物を得ることができる、などの特長を有するエポキシ化合物重合用触媒を提供することにある。

3

4

上記目的を達成するものとして見出された本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、

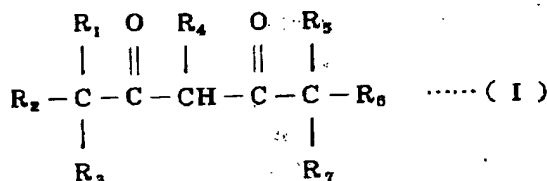
- (1) カルボニル基の α 位炭素がアルキル基を有する β -ジケトンに配位子とするアルミニウム錯体及び
- (2) ケイ素原子に直接結合する加水分解性基を有する有機ケイ素化合物

から成ることを特徴とするものである。

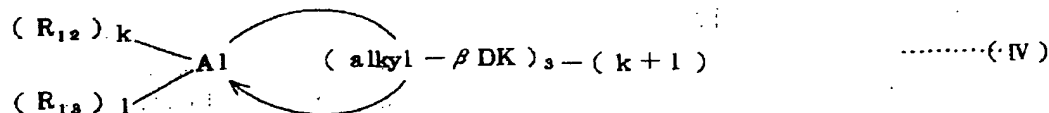
(1)のアルミニウム錯体1モル当り、加水分解性基が1当量以上、好ましくは1~5当量となるように(2)の有機ケイ素化合物を配合する。

本発明の触媒の一成分であるアルミニウム錯体が配位子として有する「カルボニル基の α 位炭素がアルキル基を有する β -ジケトン」(以下、「アルキル- β -ジケトン」とも略称する)としては、次のようなものがあげられる。

- (I) 式(I)で表わされるアセチルアセトン誘導体



(上式中、 $R_1 \sim R_7$ は同一でも異なつてもよく、

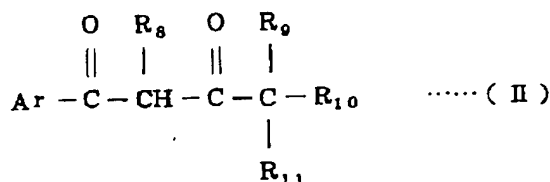


(上式中、 R_{12} と R_{13} は同一でも異なつてもよく、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシなどの炭素原子数1~5個のアルコキシ基；フェノキシ、トリルオキシ、パラメトキシフェノキシ基などのアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ステアロイルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基または、配位子としてのアセチルアセトン、エチルアセテート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネート等を表わす。 k 及び l は0~2の整数で $k+1$ は2以下である。]

上記のアルキル- β -ジケトンのアルミニウム錯体のうちでも、本発明にとりより好ましいもの

は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素原子数1~5個のアルキル基(ただし、置換基は重合反応に関与しない不活性なものである。)である。但し、 $R_1 \sim R_7$ のうち少なくとも1つはアルキル基である。]

- (II) 式(II)で表わされるアロイルアセチルメタン誘導体



(上式中、 Ar はフェニル、トリル等のアリール基(重合反応に関与しない不活性な置換基を有してよい)で、 $R_8 \sim R_{11}$ は同一でも異なつてもよく、水素原子、又は置換もしくは非置換の炭素原子数1~5個のアルキル基(但し置換基は重合反応に関与しない不活性なものである。)である。但し、 $R_8 \sim R_{11}$ のうち少なくとも1つはアルキル基である。]

以上のごときアルキル- β -ジケトン

($H \cdot alkyl-\beta DK$ の式で表す)を配位子とする、本発明触媒の一成分であるアルミニウム錯体

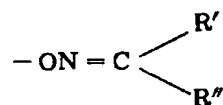
は、次の一般式(IV)で表わされる化合物である。

として、トリス(ジビパロイルメタナト)アルミニウム、1・1・1-トリメチル-2・4-ペンタジオナトアルミニウム、ジイソプロポキシジビパロイルメタナトアルミニウム、ジアセトキシジビパロイルメタナトアルミニウム、トリス(ベンゾイルトリメチルアセチルアセトナト)アルミニウム、ジ-トリルオキシジビパロイルメタナトアルミニウム、ジ(アセチルアセトナト)ジビパロイルメタナトアルミニウム、トリス(ブタノイルビパロイルメタナト)アルミニウムがあげられる。

本発明の触媒の他の成分である有機ケイ素化合物が有する「加水分解性基」とは、ケイ素原子に

5

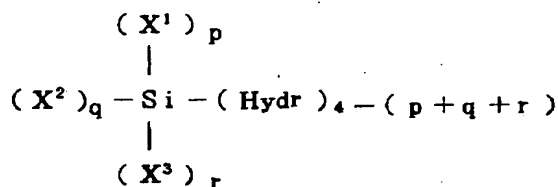
直結した残基で、水の存在下一定温度以上で加水分解してシラノール性水酸基($\equiv \text{Si}-\text{OH}$)を生成する残基であり、例えば炭素原子数1~5個のアルコキシ基; フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフエノキシ基等のアリールオキシ基; アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基; 次式:



(式中、 R' と R'' は同一でも異なつてもよく、炭素原子数1~5個のアルキル基である)で表わされる残基などである。

従つて、本発明に用いる「ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物」20 としては、以下に説明するオルガノシラン、及びオルガノシロキサンがある。

本発明に用いるオルガノシランは、一般式(V)



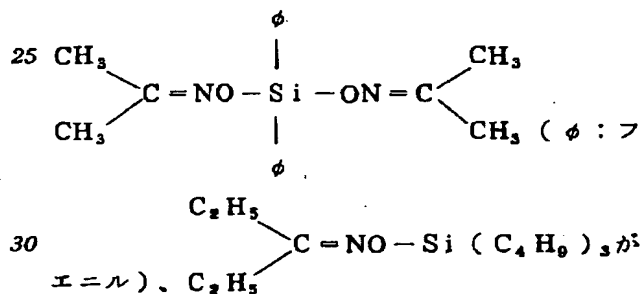
..... (V) 30

(上式中、Hydr は前記加水分解性基を意味し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なつてもよく、炭素原子数1~5個のアルキル基; フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフエニル基、パラニトロフェニル基等のアリール基; ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基; ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基又はアセチル基、ベンゾイル基、40 トリフロロアセチル基等のアシル基などを表わす。 p 、 q 及び r は、0~3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。)で表わされる。

上記のオルガノシランのうち、本発明によつて

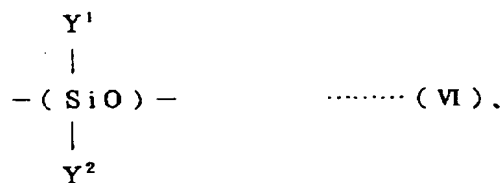
6

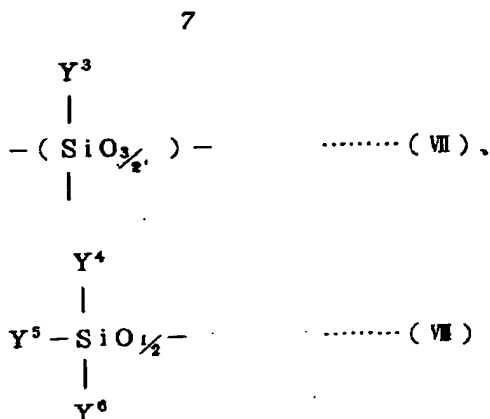
より好ましいものとしては、例えばトリフェニルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、フェニルビニルメチルメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ(パラメトキシフェニル)メトキシシラン、トリアセチルメトキシシラン、ジフェニルエチルエトキシシラン、ジフェニルプロピルエトキシシラン、ジフェニルメチルアセトキシシラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニルメチルトリフェニルアセトキシシラン、トリ(パラニトロフェニル)メトキシシラン、トリアセチルメトキシシラン、フェニルジビニルプロポキシシラン、2-ブテニルジフェニルメトキシシラン、ジ(2-ペンテニル)フェニルエトキシシラン、フェニルジプロピルメトキシシラン、トリ(パラメトキシフェニル)エトキシシラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、トリフルオロアセチルトリメトキシシラン、ジ(パラクロルフエニル)ジエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリイソブチルアセトキシシラン、



えニル)、 C_2H_5 あげられる。

また、本発明に用いるオルガノシロキサンは、下記の式(VI)で表わされる二官能性単位及び/又は下記の式(VII)で表わされる三官能性単位から成り、そのシロキサン鎖の末端か下記の式(VIII)で表わされる一官能性単位により封じられたものであつて、

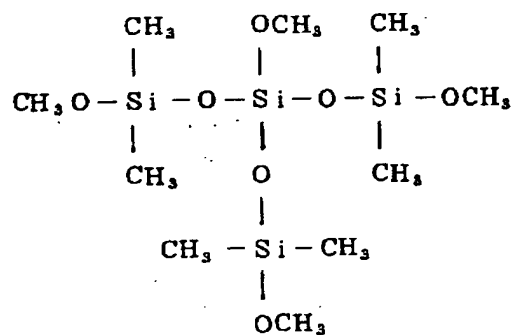
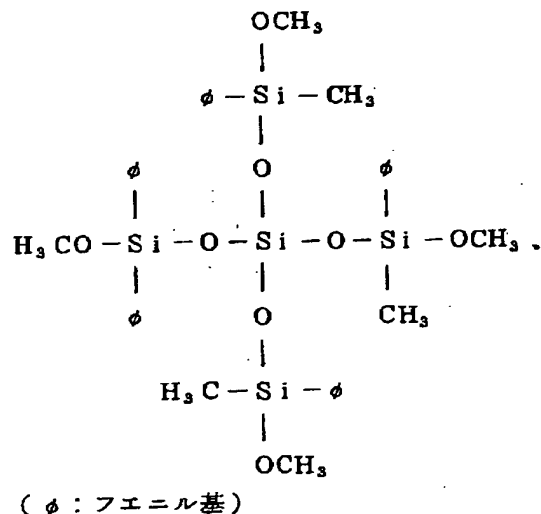
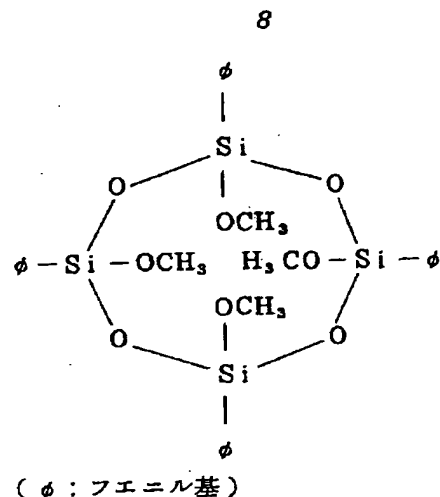




(上式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 及び Y^6 は同一でも異なつてもよく、加水分解性基；炭素原子数1～5個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル、パラクロルフエニル、パラシアノフェニル等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基などを表す]特に、構成単位の数少なくとも一つが、加水分解性基を少なくとも一つ含むものである。

上記オルガノシロキサンのうち、重合度が50以下で、加水分解性基当量が1000以下のものが本発明に通じ、更には50～500であるものが好ましい。

このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、1・3-ジメトキシ-1・3-ジメチル-1・3-ジフェニルジシロキサン、1・5-30-ジエトキシ-1・3・5-トリメチル-1・3・5-トリフェニルトリシロキサン、1・7-ジメトキシ-1・3・5・7-テトラメチル-1・3・5・7-テトラフェニルテトラシロキサン、1・3-ジメトキシテトラフェニルジシロキサン、1・35-5-ジメトキシ-3・3-ジメチル-1・5-テトラフェニルトリシロキサン、1・3・5-トリメトキシペンタフェニルトリシロキサン、1・5-ジメトキシヘキサ(p-メトキシフェニル)トリシロキサン、



等があげられ、またQ1-3037(メトキシ基40含量18重量%)等の商品名で入手し得るシリコン樹脂も該当する。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、以下詳述したアルミニウムのアルキル-β-ジケトン錯体の1種又は2種以上と、加水分解性基を有する

有機ケイ素化合物の1種又は2種以上とを、所定の配合比で混合することにより調製される。但し、使用に際して、本発明の触媒の成分であるアルキル- β -ジケトンアルミニウム錯体と加水分解性基を有する有機ケイ素化合物とを別々に同一反応系に添加することも、実質的に本発明の触媒の使用態様であることは言うまでもない。

本発明の触媒は常温では空気中でも安定であり長期の貯蔵に適する。本発明の触媒は、エポキシ化合物に添加すると、約60℃という比較的低い温度以上でしかも水分の存在下で高い触媒活性を現わす。従つて、エポキシ樹脂組成物を調製した場合、得られた樹脂組成物は常温において安定で硬化せず、高い貯蔵安定性を有している。そして、所要時に一定の加熱を施すと始めて触媒活性を発現せしめ、樹脂硬化物を得ることができる。なお、前述のように本発明の触媒が活性化するためには水分の存在が不可欠であるが、その量は極く微量で足り、樹脂組成物を調製した場合に組成物中に通常含まれている程度の水分で大体十分である。

このように、本発明の触媒は、空気中でも高い安定性を有するため取扱い、保存に特別の注意を要しないため極めて作業性が優れている。その上、この触媒を用いたエポキシ樹脂組成物も、高い貯蔵安定性を有する一方で比較的低い温度で硬化し得るものであるから、成形材料として極めて便利である。

本発明の触媒は、エポキシ化合物を重合または硬化させポリエーテル構造を有する化合物を製造する場合、硬化剤例えば酸無水物、ノボラック樹脂、等をも使用してコウポリマーを製造する場合のいずれにも使用することができる。

本発明の触媒の使用により重合されるエポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、2・3-エプテンオキシド、1・2-エプテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド等の単官能性エポキシ化合物；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ樹脂のような含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロ

ピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、 α -アリルフエノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、ジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの多官能性エポキシ化合物があげられる。

本発明の触媒を使用した場合のエポキシ化合物の反応条件は、エポキシ化合物の種類により一概には言えないが、一般に、エポキシ化合物100重量部当り0.001~10重量部の添加量が普通であり、好ましくは0.01~5重量部添加することが望ましい。反応温度は約60~180℃がよく、好ましくは100~180℃である。重合・硬化反応は、従来の有機金属化合物系触媒のように特に密閉系で行う必要はなく、空気中で十分である。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、上述のように常温では空気中でも安定で取扱い易く、樹脂組成物の状態でも長期の貯蔵が可能である一方、比較的低温で高活性を示すとの利点があるほか、次のような優れた効果を奏することが確認された。即ち、所要の分子量を有するエポキシ重合体が高収率で得られ、エポキシ樹脂絶縁材料などに採用した場合には良好な電気的特性を有する樹脂硬化物が得られる。該樹脂硬化物の電気特性は、硬化温度が比較的低いにも拘らず良好である。更に、樹脂組成物を調製する場合には他の材料との相溶性が良く、特に無溶剤ワニス調製する場合に都合がよい。

以下、本発明の実施例を比較例とともにあげる。
実施例 1

シクロヘキセンオキシド20cc、トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム0.07g及び $\equiv\text{SiOCH}_3$ 含有シリコン樹脂Q1-3037(商品名、トーレスシリコン(株)製；メチルフエニルシリコン樹脂、メトキシ含量18重量%)0.1gを N_2 ガス置換のガラス製重合管に入れ、 N_2 置換かつ無水の状態で封管して60℃に15時間静置した。しかし、重合反応は進行しなかつ

11

た。

次に、この重合管の中に水0.02g添加して、再び封管して70℃に15時間静置したところ、白色固体の重合体が収率32%で得られた。GPCにより分子量を測定したら約3000~4000であつた。

実施例 2

シクロヘキセンオキシド20cc、トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム0.09g、トリフエニルメトキシシラン0.10g及び水0.08gを、N₂ガス置換して封管した重合管内で80℃×1時間反応させた。白色固体の重合体が収率70%で得られた。分子量は約4000~5000であつた。

比較例 1

シクロヘキセンオキシド20cc、トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム0.1gを、N₂ガス置換して封管した重合管内で60℃×48時間置いた。しかし、重合体の収率は0%であつた。

比較例 2

シクロヘキセンオキシド20cc、シリコーン樹脂Q1-3037、0.1g、水0.02gを、N₂ガス置換して封管した重合管内で60℃×48時間置いた。しかし、重合反応は進まず、重合体の収率は0%であつた。

比較例 3

シクロヘキセンオキシド20cc、BF₃OE_t錯体0.1gを、N₂ガスで置換して封管した重合管中で40℃×48時間反応させた。収率は約80%であつたが、液状ポリマーであり、分子量は、800であつた。

比較例 4

シクロヘキセンオキシド2cc、BF₃OE_t錯体0.1gをN₂ガスで置換して封管した重合管中で40℃×15時間反応させた。収率は50%であつたが、液状ポリマーであつた。

実施例 3

脂環式エポキシ樹脂チツソノックス221(商品名、チツソ製、エポキシ当量140)100gにシリコーン樹脂Q1-3037 2gとジ(アセチルアセトナト)ジビバロイルメタナトアルミニウム1gを加えて樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物に空気中で130℃×15時間の硬化処理を施し、厚1mmの樹脂板を作成した。こ

12

の樹脂板のtan δを測定したところ、180℃で1.51%であつた。

なお、前記樹脂組成物の初期粘度は400cpであつて、空気中、20℃で保存したところ、粘度が1000cp以上に増加するのに30日以上要した。

比較例 5

脂環式エポキシ樹脂チツソノックス221、100gに、BF₃・モノエチルアミン錯体1gを加えて樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物に空気中で、150℃×150時間の硬化処理を施し、厚さ1mmの樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δは、150℃で7%であり、180℃では過大のため測定不能であつた。

15 なお樹脂組成物(初期粘度400cp)の粘度は調製後5日で1000cpを越えた。

実施例 4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828(商品名、シエル社製；エポキシ当量190)100gに、トリフエニルエトキシシラン1gとジ(アセチルアセトナト)ジビバロイルメタナトアルミニウム1gを加えて樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物(初期粘度140p)を20℃に保存したところゲル化するまでに40日以上要した。

調製した樹脂組成物に、空気中で165℃×15時間の硬化処理を施して、厚さ1mmの透明な樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δは180℃で6.5%であつた。

比較例 6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828 100gにBF₃・モノエチルアミン3gを加えて樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物(初期粘度140p)を20℃に保存したところゲル化するまでわずか7日であつた。

調製した樹脂組成物に、空気中で150℃×15時間の硬化処理を施して、厚さ1mmの透明な樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δは110℃で急激に増加し測定不能であつた。

実施例5~9；比較例7、8

・エポキシ樹脂：エビコート828、同1001(商品名、シエル化学社製；ビスフェノールA

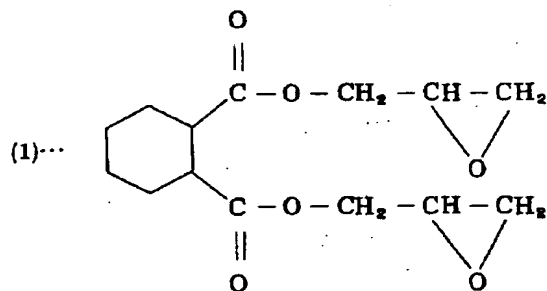
13

型、エポキシ当量500、分子量900)、同 ※
152(フェノールノボラック型、エポキシ当
量172~179)、ショーダイン540(商
品名、昭和電工機製;式(1)のエポキシ化合物)、
チツソノツクス234(商品名、チツソ機、式 5
(2)のエポキシ化合物、エポキシ当量約140)、
同206(式(3)の脂環式エポキシ樹脂)

・アルミニウム錯体: ②トリス(ジビパロイルメ
タナト)アルミニウム、③トリス(1・1・1
-トリメチル-2・4-ペンタジオナト)アル
ミニウム。

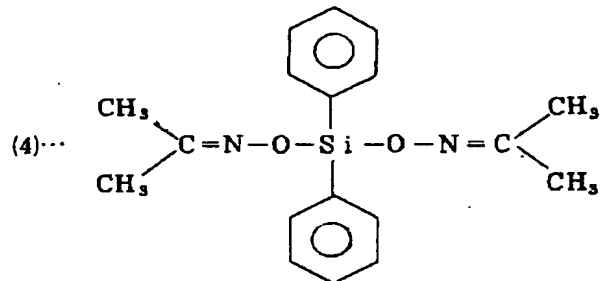
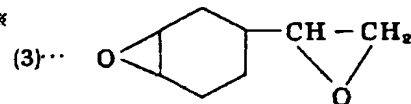
・有機ケイ素化合物: ④トリエチルメトキシシラ
ン、⑤メチルフェニルジエトキシシラン、⑥1・
5-ジアセトキシ-1・3・5-トリメチル-
1・3・5-トリフェニルトリシロキサン、⑦ 15
式(4)の化合物。

・BF₃錯体: BF₃・モノエチルアミン。



※30

14



上記の材料を表1に示した組成(重量部)に配
合して、実施例5~9、比較例7、8のエポキシ
樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間
(200℃)、160℃16時間で硬化させた場
合の硬化樹脂板のtan δ値、および封管中、室温
におけるゲル化までの日数を測定し、結果も表1
20に示した。

実施例は、比較例に比して室温における安定性
が優れよつてポットライフが長いこと、および適
度の硬化時間(200℃)を有していることがわ
かる。即ち、ポットライフと硬化時間のバランス
25がとれ、保存性、作業性に優れている。

表

1

(重量部)

			実 施 例					比 較 例	
			5	6	7	8	9	7	8
エポキシ 樹脂	エビコート	828	80	50	30	60	30	80	80
	"	1001	20		20			20	20
	"	157		30			20		
	ショーダイン	540			30		20		
	チツソノツクス	234			20		10		
	"	206		20		40	20		

15

16

		実 施 例					比 較 例	
		5	6	7	8	9	7	8
有素ケイ素化合物	③	2						
	④		2		2			
	⑤			2				
	⑥					2		
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン						3	
Al 錯体	③	2	1		2			2
	④			2		2		
ゲル化時間(200℃)		13分	7分	9分	2分	6分	1分	1時間以上
tan δ(%, 180℃)		5.7	6.1	6.3	5.5	6.0	測定不能	—*
ゲル化日数(封管・室温)		30日以上	30日以上	20日	30日以上	30日以上	7日	30日以上

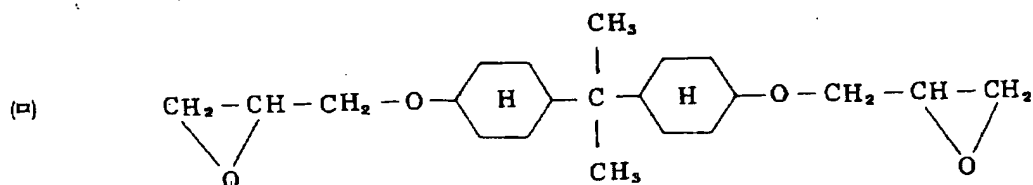
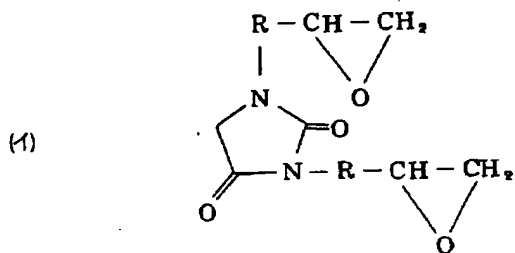
*硬化不十分

実施例10～13；比較例9、10

・エポキシ樹脂：CY350(商品名、チバガイギー社；式(1)のヒダントイン系エポキシ化合物)、エピクロン830(商品名、大日本インキ㈱；25ビスフェノールF型)、エピコート828、式(2)の水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、チツノソックス206。

※・アルミニウム錯体：③ジ(アセチルアセトナト)ジビパロイルメタナトアルミニウム、④ジアセトキシジビパロイルメタナトアルミニウム。
 ・有機ケイ素化合物：③ジフェニルメチルメトキシシラン、④フェニルビニルジエトキシシラン。
 ・BF₃錯体：BF₃・モノエチルアミン。

※



上記材料を用いて表2に示すごとく配合(重量部)し、実施例10～13、比較例9、10の樹

脂組成物を調製した。それらのゲル化時間(200℃)、160℃16時間で硬化させた場

17

18

合の硬化樹脂板の $\tan \delta$ 値、封管中室温における (※53458による) を測定した。その結果も表2
 ゲル化までの日数、および熱変形温度 (DIN ※) に併せ示した。

表 2

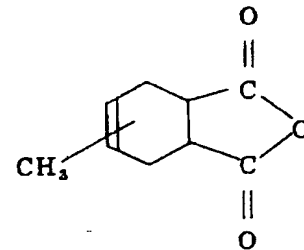
(重量部)

		実 施 例				比 較 例	
		10	11	12	13	9	10
エポキシ 樹脂	CY-350	30	80			30	
	エピクロン830	20		20		20	
	エピコート828	30		40	60	30	80
	式(4)の化合物			20			20
	チツソノツクス206	20	20	20	40		
有機ケイ 素化合物	(a)		2	2			
	(b)	2			2		
アルミニ ウム錯体	(a)	2			2	2	
	(b)		2	2			
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン						3
ゲル化時間 (200℃)		5分	3分	6分	2分	60分 以上	1分
$\tan \delta$ (%、180℃)		5.1	4.0	5.2	4.9	-*	測定不能
ゲル化日数 (封管・室温)		30日 以上	30日 以上	30日 以上	30日 以上	30日 以上	6日
熱変形温度 (℃)		158	176	145	155	-*	145

*硬化不十分

実施例14～16；比較例11

- ・エポキシ化合物：エピコート828、エピコー
ト1001、ビスフェノールF。 35
- ・酸無水物系硬化剤：エピクロンB-570 (商
品名、大日本インキ㈱；下記式(4)の化合物) (4)……
- ・有機ケイ素化合物：ジフェニルメチルメトキシ
シラン。
- ・アルミニウム錯体：トリス (1・1・1-トリ 40
メチル-2・4-ポントジオナト) アルミニウ
ム
- ・BF₃・モノエチルアミン



上記の材料を表3に示す組成 (重量部) に配合
 し、実施例14～16、比較例11の樹脂組成物
 を調製した。160℃、16時間で硬化させて得
 た硬化樹脂板の180℃における $\tan \delta$ 値および

19

20

熱変形温度 (DIN 53458による) を測定した。結果を同表に示した。

表 3

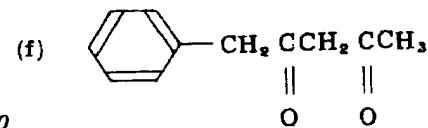
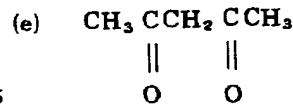
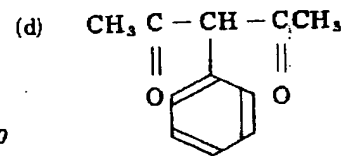
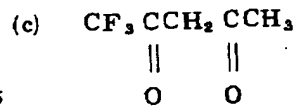
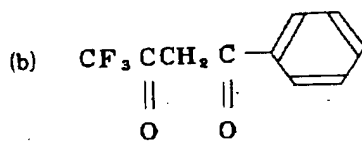
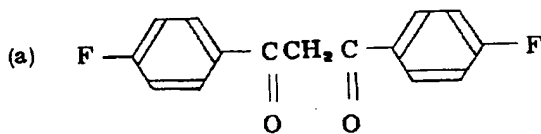
(重量部)

	実 施 例			比較例
	14	15	16	11
エビコート828	40	50	70	40
エビコート1001	20	10		20
ビスフェノールF			30	
エビクロンB-570	40	40		40
ジフェニルメチルメトキシシラン	1	1	1	
アルミニウム錯体 BF ₃ モノエチルアミン	1	1	1	2
tan δ (%) (180℃)	5.7	5.5	6.3	測定不能
熱変型温度 (℃)	135	137	90	126

実施例17~19; 比較例12~17

本発明の触媒 (実施例17~19) と; 本発明の触媒の構成要件の一つであるカルボニル基のα位炭素がアルキル基を有するβ-ジケトン配位子とするアルミニウム錯体の代わりに、カルボニル基のα位炭素がアルキル基を持たないβ-ジケトン配位子とするアルミニウム錯体を用いた触媒 (比較例12~17) との触媒活性を比較した。³⁰

比較例12~17のアルミニウム錯体としては、次式(a)~(f):

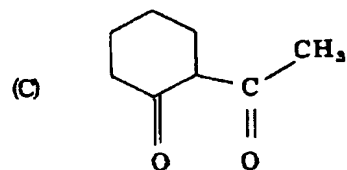
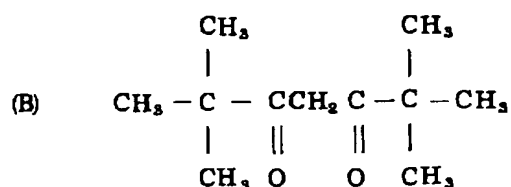
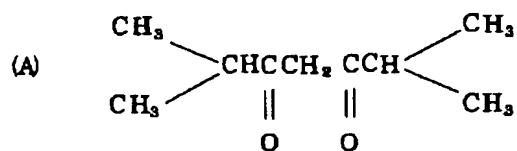


で示されるβ-ジケトン配位子をそれぞれ配位子とするアルミニウム錯体を用いた。

本発明の触媒 (実施例17~19) のアルミニ

21

ウム錯体としては、次式(A)~(C)：



22

⊗で示されるβ-ジケトンをそれぞれ配位子とするアルミニウム錯体を用いた。

有機ケイ素化合物としては、比較例及び実施例ともトリフエニルメトキシシランを用いた。

5 アルミニウム錯体及び有機ケイ素化合物の使用量は、エポキシ化合物（シクロヘキセンオキシドを使用）と混合したときの割合がそれぞれ0.05モル%になるようにした。反応温度は70℃とした。

10 以上の条件に従って硬化処理を行ない、触媒をアルミニウム錯体として1モル含有する量のエポキシ樹脂組成物から1分後に生成された重合体のモル数（mol./min./mol cat.）を求めた。

その結果を、表4に示す。

15

⊗

表

4

		A1 錯体の配位子	重合体生成率 (mol./min./mol cat.)
比較例	1 2	a	0
	1 3	b	0
	1 4	c	0.8
	1 5	d	2.5
	1 6	e	4.1
	1 7	f	1.2
実施例	1 7	A	5.0
	1 8	B	19.5
	1 9	C	7.0

本発明の触媒は、強力な触媒活性を有し、速硬化を必要とする部分の硬化に用いるのに最適である。

THE MOBILE CO.,